



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 01 360 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
H 01 L 21/302
H 01 L 21/68

⑲ Aktenzeichen: 198 01 360.4
⑳ Anmeldetag: 16. 1. 98
㉑ Offenlegungstag: 22. 7. 99

DE 198 01 360 A 1

⑦① Anmelder:
SEZ Semiconductor-Equipment Zubehör für die
Halbleiterfertigung AG, Villach, AT

⑦④ Vertreter:
Becker und Kollegen, 40878 Ratingen

⑦② Erfinder:
Kruwinus, Hans-Jürgen, Dipl.-Ing., Bodensdorf, AT;
Sumnitsch, Franz, Ing., Klagenfurt, AT

⑤⑤ Entgegenhaltungen:
US 56 26 681
US 54 87 398
US 53 78 317
EP 04 44 714 B1
EP 05 48 596 A2
JP 9-270412 A. In: Patent Abstracts of Japan;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren und Vorrichtung zum Behandeln von Halbleiter-Oberflächen

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Behandeln
(insbesondere Reinigen, Ätzen und/oder Vergleichmäßi-
gen) von beschichteten Halbleiter-Oberflächen, insbeson-
dere Wafer-Oberflächen mit mehreren, aufeinanderfol-
genden Behandlungsstufen, bei dem eine Reinigungs-
und/oder Ätzflüssigkeit auf die beschichtete Halbleiter-
Oberfläche geleitet wird, sowie eine zugehörige Vorrich-
tung.

DE 198 01 360 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Behandeln (insbesondere Reinigen, Ätzen und/oder Vergleichmäßigen) von beschichteten Halbleiter-Oberflächen, insbesondere Wafer-Oberflächen mit mehreren, aufeinanderfolgenden Behandlungsstufen, bei dem eine Reinigungs- und/oder Ätzflüssigkeit auf die beschichtete Halbleiter-Oberfläche geleitet wird. Unter Wafers versteht man Siliziumscheiben, auf die zunächst in wechselnder Reihenfolge und mehrfach hintereinander vor allem Oxid-, Nitrid-, Polysilizium- und Metallschichten aufgebracht werden. Im Laufe des weiteren Herstellungsprozesses werden diese, oft nur wenige Nanometer dicken Schichten, von der Vorderseite meist bereichsweise und von der Rückseite meist vollständig weggeätzt. Die Ätzung kann trocken oder flüssig erfolgen. Bekannt ist in diesem Zusammenhang die sogenannte Spin-Etch-Technologie, ein Rotationsätzverfahren (EP 0 444 714 B1).

Die Wafer-Oberflächen werden in verschiedenen Behandlungsstufen mit verschiedenen Säuren und deionisiertem Wasser (Spülwasser) behandelt.

In der US 5,082,518 A wird ein Behandlungsverfahren beschrieben, bei dem die Wafer in einen Tank eingelegt werden, in dem sich die Behandlungsflüssigkeit, beispielsweise Schwefelsäure, befindet. Ozon wird zusätzlich in die Behandlungsflüssigkeit eingebläst. Nachteilig ist, daß die Wafer zur Behandlung mit verschiedenen Prozeßflüssigkeiten in unterschiedliche Tanks eingelegt werden müssen beziehungsweise es beim Austausch der Behandlungsflüssigkeit eines Tanks zu Verunreinigungen kommen kann.

Dies gilt auch für das Verfahren gemäß US 5,487,398 A. Auch hier werden die Wafer in eine Behandlungsflüssigkeit (in einen Tank) eingetaucht. Zwischen verschiedenen Säurebehandlungen erfolgt eine Reinigung mit ultrareinem, ozonhaltigem Wasser.

Einen weiteren Vorschlag für ein Verfahren zur Behandlung von Halbleiter-Wafern in einer Flüssigkeit offenbart die US 5,464,480 A. Ozonisiertes Wasser wird über die Wafer-Oberflächen geleitet, und das Ozon oxidiert die organischen Materialien des Wafers zu unlöslichen Gasen. Dieses Verfahren muß bei Temperaturen zwischen 1 und 15°C durchgeführt werden, bis die gewünschte Oxidation der organischen Oberflächenabschnitte erfolgt ist.

Die EP 0 497 247 B1 beschreibt ein Verfahren zur Reinigung von Wafer-Oberflächen in verschiedenen Behandlungsphasen mit verschiedenen Behandlungsflüssigkeiten. Eine solche Behandlungsflüssigkeit umfaßt wieder ozonhaltiges deionisiertes Wasser. Dabei werden die Wafer - wie bei den vorgenannten Verfahren - in einem Tank komplett mit der Prozeßflüssigkeit umspült. Bei diesem Verfahren können zwar mehrere Wafer in einem Tank gleichzeitig behandelt werden; es besteht jedoch die Gefahr wechselseitiger Kontaminationen.

Ausgehend von diesem umfangreichen Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Möglichkeit anzubieten, mit der Halbleiter-Oberflächen schnell und vollständig behandelt (insbesondere gereinigt oder geätzt) werden können.

Dabei geht die Erfindung zunächst von einem Rotations-Behandlungsverfahren aus, wie es in der EP 0 444 714 B1 beschrieben wird. Bei diesem Verfahren werden die Wafer nicht in ein Behandlungsmedium eingetaucht, sondern das Behandlungsmedium wird nur auf die Halbleiter-Oberfläche geleitet. Entsprechend werden die Halbleiter individuell behandelt und die Gefahr von Cross-Kontaminationen ausgeschaltet.

Überraschend wurde nun festgestellt, daß die Verwendung von deionisiertem, ozonisiertem Wasser als Behand-

lungsmedium in einem solchen Rotationsverfahren wesentliche Vorteile gegenüber den bekannten Tauchverfahren aufweist.

Durch die Rotationsbewegung des Halbleiters in einer entsprechenden Vorrichtung verteilt sich das Behandlungsmedium gleichmäßig über die Halbleiter-Oberfläche. Aufgrund der Zentrifugalkräfte wird es dabei von innen nach außen weggeschleudert.

Dabei wurde festgestellt, daß die Verwendung von deionisiertem, mit Ozon übersättigtem Wasser zu einer Verkürzung der Behandlungszeit führt. Gegenüber bekannten Tauchverfahren kann sogar darauf verzichtet werden, die entsprechende Behandlungsstufe bis zum vollständigen Ablösen der jeweiligen Oberflächenschicht durchzuführen. Vielmehr genügt häufig ein teilweises Ablösen in dieser Behandlungsstufe.

Wird dann beispielsweise in einer folgenden Behandlungsstufe mit einer reinen Spülflüssigkeit, zum Beispiel deionisiertem Wasser, gearbeitet und/oder folgt eine Trocknung (ein Trockenschleudern), so wird die im vorangegangenen Verfahrensschritt angelöste Oberflächenschicht gleichzeitig aufgrund der weiteren Rotationsbewegungen des Wafers abgehoben (vollständig gelöst) und radial weggeschleudert.

Hierdurch läßt sich nicht nur die jeweilige Behandlungsphase weiter zeitlich verkürzen; vielmehr wird gleichzeitig ein äußerst schneller Wechsel zu einer neuen Behandlungsflüssigkeit (einem neuen Behandlungsmedium) ermöglicht.

Während das Anlösen der jeweiligen Oberflächenschicht mit Hilfe des deionisierten, ozonisierten Wassers beispielsweise 0,5 bis 1 min dauert, kann das anschließende Spülen mit deionisiertem Wasser und/oder Trockenschleudern beispielsweise auf weniger als 0,5 Minuten begrenzt werden.

Es kann dann das Prozeßmedium gewechselt und die Wafer-Oberfläche beispielsweise anschließend mit Flußsäure weiter behandelt werden, wie dies bei den nachfolgenden Ausführungsbeispielen noch näher erläutert wird.

Dieses Verfahren eignet sich auch und im besonderen für relativ große Wafer (Silizium-Scheiben), wie sie zunehmend in letzter Zeit verwendet werden. Derartige Wafer besitzen beispielsweise einen Durchmesser bis 300 mm.

In ihrer allgemeinsten Ausführungsform betrifft die Erfindung danach ein Verfahren zum Reinigen, Ätzen und/oder Vergleichmäßigen von beschichteten Halbleiter-Oberflächen, insbesondere Wafer-Oberflächen, mit mehreren, aufeinanderfolgenden Behandlungsstufen, bei dem eine Reinigungs- und/oder Ätzflüssigkeit auf die beschichtete Halbleiter-Oberfläche geleitet wird, wobei

- die Halbleiter-Oberfläche während mindestens einer Behandlungsphase mit einer Lösung aus deionisiertem Wasser, welches mit Ozon übersättigt ist, bei Temperaturen zwischen 20 und 70°C behandelt wird und
- der Halbleiter während aller Behandlungsphasen mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit zwischen 300 und 2.000 Umdrehungen rotierend umläuft.

Im Gegensatz zur Lehre der US 5,464,480 ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren entsprechend die Behandlung von Wafers bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen. Auch hierdurch wird die Verfahrensführung insgesamt einfacher.

Durch die Behandlung der Halbleiter-Oberflächen mit einer Lösung aus deionisiertem Wasser, welches mit Ozon übersättigt ist, wird das Verfahren optimiert. Nach einer Ausführungsform werden die Halbleiter-Oberflächen mit einer Lösung aus deionisiertem Wasser behandelt, welches mindestens 50 ppm Ozon in gelöstem Zustand enthält.

Ein solches, mit Ozon übersättigtes Wasser läßt sich beispielsweise dadurch herstellen, indem Ozon über eine Membran in einen umlaufenden Wasserstrom eingebracht wird. Die hohe (überhöhte) Ozonkonzentration im deionisierten Wasser fördert in besonderer Weise die Entfernung etwaig verbleibender organischer Reste. Auch wird das Anlösen beziehungsweise Quellen und teilweise Ablösen der jeweiligen Oberflächenschicht gefördert.

Dies gilt insbesondere für sogenannte Photoresists. Hierbei handelt es sich um lichtempfindliche, filmbildende Materialien (Photolacke).

Die beschriebene Behandlung in einem Rotationsverfahren mit dem genannten Ozonwasser löst die Photoresistschicht (an), die in weiteren Behandlungsstufen dann abgespült und abgeschleudert wird.

Konkret können dabei folgende Behandlungsstufen gewählt werden:

1. Ablösen oder Anlösen mit ozonisiertem, deionisiertem Wasser,
2. Aufbringen einer Spülflüssigkeit, zum Beispiel reinem deionisiertem Wasser,
3. Trockenschleudern (Rotation des Wafers ohne Behandlungsmedium),
4. optional (zum besseren Trocknen): Behandlung mit einer weiteren Lösung aus Ozon und deionisiertem Wasser,
5. Abblasen mit Stickstoffgas.

Der benötigte Volumenstrom der Behandlungsmedien beträgt dabei – je nach Ausführungsform – beispielsweise zwischen 0,2 und 5 l/min. Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Wafers während der Behandlungen liegt typischerweise zwischen 300 und 2000 je Minute.

Wie auch die nachfolgenden Verfahren, so kann dieses Verfahren zum Strippen von Photoresist bei Raumtemperatur (25°C) bis 70°C ausgeführt werden.

Zum Reinigen beziehungsweise Ätzen von Wafer-Oberflächen kann beispielsweise folgendes Verfahren gewählt werden:

In einer ersten Behandlungsstufe wird die Wafer-Oberfläche mit einer Reinigungsflüssigkeit, zum Beispiel verdünnter Flußsäure, behandelt.

Es folgt eine zweite Behandlungsstufe, bei der eine Lösung von deionisiertem Wasser mit einem Anteil von mehr als 50 ppm Ozon auf die Wafer-Oberfläche gebracht wird.

Anschließend wird in einer dritten Phase mit einer Spülflüssigkeit, zum Beispiel reinem deionisiertem Wasser, gespült und/oder trockengeschleudert.

Es kann sich optional ein weiterer Trockenschleuder-Vorgang, beispielsweise Abblasen mit Isopropanol-Dampf anschließen.

Bei Bedarf kann schließlich eine Schlußtrocknung mit ozonisiertem, deionisiertem Wasser erfolgen.

In Vorversuchen hat sich gezeigt, daß bei einem abschließenden Spülen mit einer Lösung von Ozon und deionisiertem Wasser eine Oberfläche entsteht, von der das Wasser ausgezeichnet und gleichmäßig abtrocknet. Damit werden verschiedene Probleme gelöst:

Bei bestimmten Wafer-Prozessen, insbesondere Reinigungsprozessen, treten Probleme mit Wasserflecken auf der Oberfläche des Wafers auf, die dadurch entstehen, daß die siliziumhaltige Oberfläche im wäßrigen Milieu bei Anwesenheit von Sauerstoff oxidiert wird. Diese Wasserflecken entstehen genau an jenen Stellen, an denen kleinste Wassertropfen verbleiben. Das eigentliche Problem dabei ist nicht die Bildung des Oxids an sich, sondern die unregelmäßige Verteilung der Wassertropfen auf der Wafer-Oberfläche.

Es ist deshalb notwendig, daß die Oberfläche möglichst schnell und gleichmäßig getrocknet werden kann.

Die bisher bekannten Verfahren schaffen diese Möglichkeit nur unzureichend. Bei den bekannten Verfahren kann immer wieder beobachtet werden, daß Wasserflecken in den feinen Strukturen der Halbleiter-Oberfläche verbleiben.

Insbesondere die Verwendung von mit Ozon übersättigtem, deionisiertem Wasser führt zu einer drastischen Verringerung etwaiger bleibender Wasserflecken bis hin zu deren vollständiger Entfernung.

Das beschriebene Reinigungs-/Ätzverfahren ersetzt auch die seit Jahrzehnten verwendete sogenannte RCA-Technik, wie sie beispielsweise in der Beschreibungseinleitung der US 5,487,398 A beschrieben wird. Dabei wird Ammoniak in Verbindung mit Wasserstoffperoxid eingesetzt. Auch die Weiterbildung gemäß US 5,487,398 A kann auf Ammoniak beziehungsweise Wasserstoffperoxid nicht verzichten.

Wie ausgeführt, läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren auch zum Vergleichmäßigen einer Halbleiter-Oberfläche anwenden. Dabei wird der Wafer wiederum mit 300 bis 2000 Umdrehungen/min gedreht und währenddessen folgenden beiden Behandlungsstufen unterworfen, die alternierend wiederholt werden:

Zunächst wird die Oberfläche mit einer Lösung des ozonisierten Wassers, danach mit verdünnter Flußsäure behandelt. Diese beiden Stufen werden so oft wiederholt, bis die gewünschte Vergleichmäßigung der Oberfläche erreicht ist. Auch hier gilt wieder, daß ein mit Ozon übersättigtes, deionisiertes Wasser die gewünschten Effekte verbessert und das Verfahren insgesamt beschleunigt.

Zum Abschluß des Verfahrens kann die Wafer-Oberfläche wiederum mit Stickstoffgas, Isopropanol-Dampf, anderen Inertgasen und Alkoholdämpfen oder Mischungen daraus abgeblasen werden.

Dabei wird immer wieder das elementare Silizium durch das Ozon oberflächlich oxidiert und anschließend durch Aufbringen der verdünnten Flußsäure die so gebildete SiO₂-Schicht abgetragen (abgeschleudert). Durch die Wiederholung der genannten Schritte bildet sich keine raue Oberfläche, wie dies zum Beispiel bei der Verwendung eines Gemisches aus Flußsäure und ozonisiertem Wasser, der Fall ist.

Durch die Verwendung eines deionisierten Wassers mit einem Ozongehalt über 50 ppm konnten bereits bei Raumtemperatur über 16 Angström dicke Siliziumdioxidschichten hergestellt werden. Da das Volumen des gebildeten Oxids mehr als doppelt so groß ist wie das des Siliziums, aus dem es gebildet wurde, entsprechen 7 Å Silizium einer Dicke von ca. 16 Å Siliziumdioxid. Ein Zyklus, der 16 Å Siliziumdioxid bildet, entspricht damit einer Entfernung einer 7 Å dicken Siliziumschicht.

Die Erfindung betrifft weiter eine Vorrichtung zur Durchführung des vorgenannten Verfahrens mit einem drehbaren Träger zur Aufnahme eines Halbleiters und einer oberhalb der zu behandelnden Halbleiter-Oberfläche angeordneten Einrichtung mit einer bodenseitigen Auslaßöffnung, über die ein gasförmiges und/oder flüssiges Behandlungsmedium auf eine punktförmige Stelle der Halbleiter-Oberfläche zuführbar ist.

Dadurch, daß nur eine solche Einrichtung vorgesehen ist und das Behandlungsmedium punktförmig (an einer Stelle) auf die Halbleiter-Oberfläche aufgebracht wird, ergibt sich – in Zusammenhang mit der Rotation des Trägers und des darauf angeordneten Halbleiters – aufgrund der Zentrifugalkräfte eine optimal gleichmäßige Verteilung des Behandlungsmediums auf der Halbleiter-Oberfläche.

Dies gilt insbesondere dann, wenn die Auslaßöffnung der Einrichtung oberhalb des Mittelpunktes der Halbleiter-Oberfläche angeordnet ist. In diesem Fall verteilt sich das

Behandlungsmedium, ausgehend vom Mittelpunkt des beispielsweise kreisförmigen Halbleiters – gleichmäßig über die gesamte Oberfläche nach außen bis zum Rand, wo das Behandlungsmedium dann abgeschleudert wird.

Die Einrichtung kann nach Art einer Düse ausgebildet sein.

In einer Ausführungsform ist vorgesehen, daß die Einrichtung radial zur Halbleiter-Oberfläche verstellbar ist. Hierdurch kann – je nach Anwendungsfall – eine gezielte Behandlung einzelner Oberflächenabschnitte ausgeführt werden.

Die Vorrichtung kann weiter mit einem Ozongenerator ausgebildet sein, über den das Prozeßwasser mit Ozon angereichert (und übersättigt) wird, bevor es über die genannte Einrichtung auf die Oberfläche des Halbleiters zugeführt wird.

Das beschriebene Verfahren läßt sich in einer Vorrichtung ausführen, bei der der Träger für den Wafer höhenmäßig (vertikal) verstellbar ist.

Dies hat den Vorteil, daß unterschiedliche Prozeßmedien getrennt voneinander in ein und derselben Vorrichtung zugeführt werden können. Dies hat weiter den Vorteil, daß die Entfernung der jeweiligen Prozeßmedien durch radiales Abschleudern in getrennte Auffangeinrichtungen erfolgt und damit Vermischungen einzelner Prozeßmedien sicher verhindert werden.

Eine solche Vorrichtung ergibt sich aus der nachgeschalteten Figur in schematisierter Darstellung.

Mit 10 ist dabei ein drehbarer Träger gekennzeichnet, auf den ein Halbleiter 12 aufgelegt wird, der hier die Form einer Kreisscheibe hat. Der Halbleiter 12 liegt so auf dem Träger 10, daß die zu behandelnde Halbleiter-Oberfläche 12o vom Träger 10 weg angeordnet ist.

Oberhalb der Halbleiter-Oberfläche 12o ist eine Düse 14 angeordnet, und zwar exakt mittig in Bezug auf den Halbleiter 12.

Über die Düse 14 beziehungsweise deren bodenseitige Öffnung 16 wird das jeweilige Behandlungsmedium, beispielsweise an Ozon übersättigtes deionisiertes Wasser, exakt auf den Mittelpunkt der Wafer-Oberfläche 12o aufgegeben.

Aufgrund der Rotation des Trägers und damit des Wafers verteilt sich die Prozeßflüssigkeit 18 anschließend aufgrund der Zentrifugalkräfte gleichmäßig über die Wafer-Oberfläche 12o und verläßt diese am Rand 12r des Wafers, wo sie in einen ringförmigen Kanal 30 einer zugehörigen Auffangeinrichtung 32 geleitet wird (Pfeil B).

Innerhalb der Auffangeinrichtung 32 kann das Prozeßmedium gesammelt, entsorgt oder wieder zurückgeführt werden (nicht dargestellt).

In der Figur ist die Stelle, an der die Behandlungsflüssigkeit 18 auf die Wafer-Oberfläche 12o gelangt, durch das Bezugszeichen 20 beziehungsweise den Buchstaben M (Mittelpunkt des Wafers 12) gekennzeichnet.

Die Figur zeigt weiter, daß der Träger 10 höhenverstellbar (Pfeil H) innerhalb der Aufnahmeeinrichtung 32 angeordnet ist.

Diese Höhenverstellbarkeit – die im einzelnen in der EP 0 316 296 B1 beschrieben ist – ermöglicht es, nach einer ersten Behandlungsstufe den Träger 10 beispielsweise abzusenken (und parallel die Einrichtung 14 nachzuführen), um anschließend mit einem anderen Behandlungsmedium 18a oder 18b, welche über Leitungen 24 und 26 der Einrichtung 14 zugeführt werden, die Wafer-Oberfläche 12o weiter behandeln zu können. Das abgeschleuderte Behandlungsmedium 18a beziehungsweise 18b wird entsprechend dann in separaten Ringkanälen 30a oder 30b (in der Figur unterhalb des Ringkanals 30) aufgefangen und weiter bearbeitet.

Schließlich ist der Figur noch zu entnehmen, daß entlang einer Zuführleitung 34 (für das ozonisierte Wasser 18) über einen Bypass 36 ein Ozongenerator 22 geschaltet ist, über den deionisiertes Wasser mit Ozon angereichert beziehungsweise übersättigt werden kann.

Im übrigen entspricht die Vorrichtung der gemäß EP 0 316 296 B1.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen, Ätzen und/oder Vergleichmäßigen von beschichteten Halbleiter-Oberflächen, insbesondere Wafer-Oberflächen, mit mehreren, aufeinanderfolgenden Behandlungsstufen, bei dem eine Reinigungs- und/oder Ätzflüssigkeit auf die beschichtete Halbleiter-Oberfläche geleitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiter-Oberfläche während mindestens einer Behandlungsstufe mit einer Lösung aus deionisiertem Wasser, welches mit Ozon übersättigt ist, bei Temperaturen zwischen 20 und 70°C behandelt wird und der Halbleiter während aller Behandlungsphasen mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit zwischen 300 und 2000 Umdrehungen rotierend umläuft.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Halbleiter-Oberfläche bis zum teilweisen Ablösen der Beschichtung mit der Lösung aus deionisiertem Wasser behandelt wird, welche mit Ozon übersättigt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Halbleiter-Oberfläche mit einer Lösung aus deionisiertem Wasser behandelt wird, welche mindestens 50 ppm Ozon in gelöstem Zustand enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Halbleiter-Oberfläche während mindestens einer weiteren nachfolgenden Behandlungsstufe mit deionisiertem Wasser behandelt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Halbleiter-Oberfläche während mindestens einer weiteren nachfolgenden Behandlungsstufe mit Stickstoff abgeblasen wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Halbleiter-Oberfläche während mindestens einer weiteren nachfolgenden Behandlungsstufe mit Isopropanol-Dampf abgeblasen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Halbleiter-Oberfläche während mindestens einer weiteren Behandlungsstufe mit verdünnter Flußsäure behandelt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Halbleiter zwischen den einzelnen Behandlungsstufen vertikal verschoben wird.
9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 8 mit einem drehbaren Träger (10) zur Aufnahme eines Halbleiters (12) und einer oberhalb der zu behandelnden Halbleiter-Oberfläche (12o) angeordneten Einrichtung (14) mit einer bodenseitigen Auslaßöffnung (16), über die ein gasförmiges und/oder flüssiges Behandlungsmedium (18) auf eine punktförmige Stelle (20) der Halbleiter-Oberfläche (12o) zuführbar ist.
10. Vorrichtung nach Anspruch 9, bei der die Auslaßöffnung (16) der Einrichtung (14) oberhalb des Mittelpunktes (M) der Halbleiter-Oberfläche (12o) angeordnet ist.
11. Vorrichtung nach Anspruch 9, bei der die Einrichtung (14) nach Art einer Düse ausgebildet ist.
12. Vorrichtung nach Anspruch 9, bei der die Einrichtung (14) radial zur Halbleiter-Oberfläche (12o) ver-

stellbar ist.

13. Vorrichtung nach Anspruch 9 mit einem der Einrichtung (14) vorgeschalteten Ozongenerator (22).

14. Vorrichtung nach Anspruch 9, bei der der Träger (10) höhenverstellbar angeordnet ist.

5

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

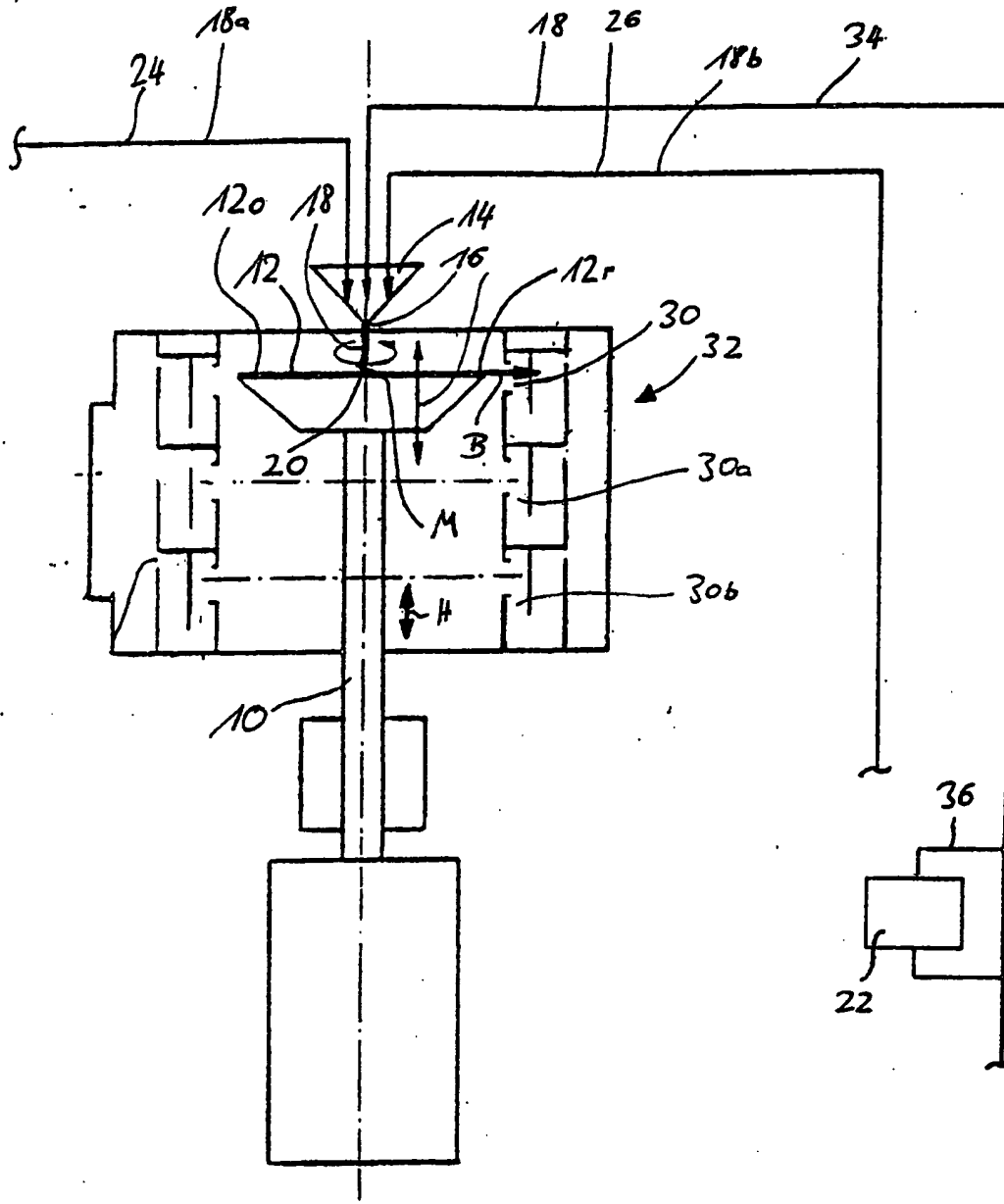
45

50

55

60

65



BEST AVAILABLE COPY

(19) FEDERAL REPUBLIC
OF GERMANY



GERMAN PATENT AND
TRADEMARK OFFICE

(12) **Unexamined Patent Application**
(10) **DE 198 01 360 A1**

[bar code]
(51) Int. Cl.⁶:
H 01 L 21/302
H 01 L 21/68

(21) Application No.: 198 01 360.4
(22) Filed: 01/16/1998
(43) Date Opened to Inspection: 07/22/1999

((71) Applicant(s):
SEZ Semiconductor-Equipment Zubehör für die
Halbleiterfertigung AG, Villach, AT

(74) Agent(s)
Becker and Colleagues, 40878 Ratingen

(72) Inventor(s):
Kruwinus, Hans-Jürgen, Dipl.-Ing., Bodensdorf, AT;
Sumnitsch, Franz, Ing., Klagenfurt, AT

(56) Printed documents to be considered in assessing
patentability:
US 56 26 681
US 54 87 398
US 53 78 317
EP 04 44 714 B1
EP 04 48 596 A2
JP 9-270412 A. In: Patent Abstracts of Japan;

The following representations are taken from the documents filed by the applicant

Examination request has been made in accordance with § 44 of the PatG [Patent Law]

(54) Method and device for treatment of semiconductor
surfaces

(57)- The invention concerns a method for treatment (in
particular cleaning, etching, and/or smoothing) of coated
semiconductor surfaces, in particular, wafer surfaces with a
plurality of successive treatment stages, in which a cleaning
and/or etching fluid is guided onto the coated semiconductor
surface, as well as an associated device.

DE 198 01 360 A1

DE 19801 360A1

DE 198 01 360 A1

Description

The invention concerns a method for treatment (in particular cleaning, etching, and/or smoothing) of coated semiconductor surfaces, in particular wafer surfaces with a plurality, of successive treatment stages, in which a cleaning and/or etching fluid is directed onto the semiconductor surface. The term wafer refers to silicon disks onto which especially oxide, nitride, polysilicon, and metal layers are applied initially in varying order and repeatedly one after another. During the course of the further production process these layers, often only a few nanometers thick, are etched away from the front mostly by regions and from the back mostly completely. The etching may occur as dry or fluid etching. So-called spin-etch technology, a rotary etching process, is known in this connection (EP 0 444 714 B1).

The wafer surfaces are treated in various treatment stages with different acids and deionized water (rinsing water).

US 5,082,518 A describes a treatment method in which the wafer is placed in a tank in which the treatment fluid, for example, sulfuric acid is found. Ozone is additionally injected into the treatment fluid. It is disadvantageous that the wafers must be placed in different tanks for treatment with different process fluids, or one tank may be used for cleanings with an exchange of the treatment fluid.

This is also true of the method according to US 5,487,398 A. Here also, the wafers are dipped in a treatment fluid (in a tank). Between various acid treatments, cleaning with ultraclean, ozone-containing water takes place.

US 5,464,480 A discloses a further proposal for a method for the treatment of semiconductor wafers in a fluid. Ozonized water is directed over the wafer surface, and the ozone oxidizes the organic materials of the wafer into insoluble gases. This method must be performed at temperatures between 1 and 15 °C, until the desired oxidation of the organic surface sections has occurred.

EP 0 497 247 B1 describes a method for cleaning wafer surfaces in various treatment phases with different treatment fluids. Such a treatment fluid again includes ozone-containing deionized water. Here, the wafers -- as in

the aforementioned methods -- are completely flowed around by the process fluid in a tank. In this method, a plurality of wafers may actually be treated simultaneously in one tank; however, there is a danger of cross contamination.

Starting from this extensive prior art, the object of the invention is to offer a capability with which semiconductor surfaces can be rapidly and fully treated (in particular, cleaned or etched).

For this, the invention starts first from a rotary treatment method, as is described in EP 0 444 714 B1. In this method, the wafers are not dipped in a treatment medium; but rather the treatment medium is now directed onto the semiconductor surface. Accordingly, the semiconductors are treated individually and the danger of cross contamination excluded.

It has surprisingly been noted that the use of deionized, ozonized water as a treatment medium in such a rotary method has significant advantages compared to the known dipping method.

Through the rotational movement of the semiconductor in a corresponding apparatus, the treatment medium is uniformly distributed over the semiconductor surface. Due to centrifugal forces, it is centrifuged away from the inside toward the outside.

It has been noted that the use of deionized water supersaturated with ozone results in a shortening of the treatment time. Compared to known dipping methods, it is even possible to do away with performing the corresponding treatment stages until the complete stripping off of the respective surface layer. Instead, frequently a partial stripping suffices in this treatment stage.

If then, for example, in a subsequent treatment stage, work is performed with a clean rinsing fluid, e.g., deionized water, and/or drying (dry centrifuging), the surface layer solubilized in the previous process step is simultaneously removed due to the further rotational movement of the wafer (completely detached) and centrifuged away radially.

This enables not only further reducing the time needed for the respective treatment phase, but also an extremely fast change to a new treatment fluid (a new treatment medium) is simultaneously enabled.

Whereas the solublizing of the respective surface layer using deionized, ozonized water takes, for example, 0.5 to 1 minutes, the following rinsing with deionized water and/or dry centrifuging can be limited, for example, to less than 0.5 minutes.

The process medium can then be changed and the wafer surface can next be further treated with hydrofluoric acid, as is explained in further detail in the following exemplary embodiments.

This method is also particularly suited for relatively large wafers (silicon disks), as they are increasingly used nowadays. Such wafers have, for example, a diameter up to 300 mm.

In its most general embodiment, the invention thus concerns a method for the cleaning, etching, and/or smoothing of coated semiconductor surfaces, in particular wafer surfaces, with a plurality of successive treatment stages, in which a cleaning and/or etching fluid is guided onto the coated semiconductor surface, in which

- the semiconductor surface is treated, during at least one treatment phase with a solution of deionized water that is supersaturated with ozone, at temperatures between 20 and 70 °C, and
- the semiconductor rotates during all treatment phases at a rotational speed between 300 and 2000 revolutions.

In contrast to the teaching of US 5,464,480, the method according to the invention thus enables the treatment of wafers at room temperature or high temperatures. Because of this as well, process control becomes simpler overall.

Through the treatment of the semiconductor surfaces with a solution of deionized water that is supersaturated with ozone, the method is optimized. According to one embodiment, semiconductor surfaces are treated with a solution of deionized water that contains at least 50 ppm of ozone in a dissolved state.

Such water supersaturated with ozone can be produced, for example, by introducing ozone through a membrane into a circulating stream of water. The high (super elevated) ozone concentration in the deionized water promotes, in a special fashion, the removal of any remaining organic

residues. The solublizing also promotes expansion and partial stripping of the respective surface layer.

This is particularly true for so-called photoresists. These are photosensitive, film-forming materials (photolacquers).

The described treatment in a rotary method with said ozone water, solublizes the photo resist layer, which is then rinsed off and centrifuged away in further treatment stages.

Specifically, the following treatment stages may be selected:

1. Stripping or solublizing with ozonized, deionized water,
2. Application of a cleaning fluid, e.g., pure deionized water,
3. Dry centrifugation (rotation of the wafer without treatment medium),
4. Optionally (for better drying): Treatment with a further solution of ozone and deionized water,
5. Blowing with nitrogen gas.

The necessary volume flow of the treatment medium is -- depending on the embodiment -- for example, between 0.2 and 5 L/min. The rotational speed of the wafer during treatment is typically between 300 and 2000 rpm.

Like the following method, this method for stripping photo resist can be performed at room temperature (25 °C) to 70 °C.

For cleaning or etching wafer surfaces, the following method may, for example, be selected:

In a first treatment stage, the wafer surface is treated with a cleaning fluid, e.g., diluted hydrofluoric acid.

A second treatment stage follows, in which a solution of deionized water with a content of more than 50 ppm ozone is applied to the wafer surface.

Next, in a third phase with a rinsing fluid, e.g., deionized water, rinsing and/or dry centrifugation occurs.

Optionally, a further dry centrifugation procedure, e.g., blowing with isopropanol vapor, may follow.

And finally, if necessary, final drying with ozonized, deionized water may occur.

In preliminary testing, it has been demonstrated that in a subsequent rinsing with a solution of ozone and deionized water, a surface develops from which water dries excellently and uniformly. This solves various problems:

In certain wafer processes, in particular cleaning processes, problems occur with water spots on the surface of the wafer that develop because of the fact that the silicon-containing surface is oxidized in the aqueous environment in the presence of oxygen. The water spots develop precisely at those places where extremely small drops of water remain. The actual problem is not the formation of the oxide itself, but rather the irregular distribution of the water drops on the wafer surface. It is, consequently, necessary that the surface can be dried as quickly and uniformly as possible.

The previously known methods provide this capability only inadequately. In the known methods, it can repeatedly be observed that water spots remain in the fine structures of the semiconductor surface.

In particular, the use of deionized water supersaturated with ozone results in a dramatic reduction in any remaining water spots all the way to their complete removal.

The described cleaning/etching method also replaces the so-called RCA technique used for decades, as it is described, for example, in the introduction of the description of US 5,487,398 A. There, ammonia is used in conjunction with hydrogen peroxide. Even the improvement according to US 5,487,398 A cannot do away with ammonia or hydrogen peroxide.

As embodied, the method according to the invention can also be used for smoothing a semiconductor surface. For this, the wafer is again rotated at 300 to 2000 revolutions/minute and subjected at the same time to the following two treatment stages that are repeated alternately:

First, the surface is treated with a solution of ozonized water, then with diluted hydrofluoric acid. These two stages are repeated as many times as necessary until the desired smoothing of the surface is obtained. Here again, deionized water supersaturated with ozone improves the desired effects and accelerates the method as a whole.

To complete the method, the wafer surface can again be blown with nitrogen gas, isopropanol vapor, other inert gases and alcohol vapors, or mixtures thereof.

Here, the elemental silicon is repeatedly oxidized on the surface by the ozone and then the SiO_2 layer thus formed is stripped away (centrifuged off) by the application of the diluted hydrofluoric acid. Through the repetition of said steps, no rough surface is formed, such as is the case, for example, with the use of a mixture of hydrofluoric acid and ozonized water.

Through the use of deionized water with an oxygen content of more than 50 ppm, it was possible even at room temperature to produce silicon dioxide layers more than 16 Ångstroms thick. Since the volume of the oxide formed is more than double that of the silicon from which it was formed, 7 Å of silicon corresponds to a thickness of approximately 16 Å of silicon dioxide. A cycle that forms 16 Å of silicon dioxide thus corresponds to a removal of a 7 Å thick silicon layer.

The invention further concerns an apparatus for the performance of the aforementioned method with a rotary carrier to accommodate a semiconductor and a device, arranged above the semiconductor surface to be treated, with a bottom outlet opening through which a gaseous and/or liquid treatment medium can be delivered to a point-shaped site on the semiconductor surface.

The fact that only one such device is provided and that the treatment medium is applied point-wise (at one point) on the semiconductor surface yields -- in conjunction with the rotation of the carrier and of the semiconductor arranged thereon -- due to centrifugal forces, an optimally uniform distribution of the treatment medium on the semiconductor surface.

This is true, in particular when the outlet opening of the device is arranged above the center of the semiconductor surface. In this case, the treatment medium distributes itself, starting from the center, uniformly over the entire surface outwardly all the way to the edge, where the treatment medium is then centrifuged off.

The device can be designed as a nozzle.

Provision is made in one embodiment that the device is radially adjustable relative to the semiconductor surface. Thus, it is possible -- depending on the application -- to carry out selected treatment of individual surface sections.

The apparatus may also be designed with an ozone generator by means of which the process water is enriched (and supersaturated) with ozone before it is delivered to the surface of the semiconductor via said device.

The method described can be performed in an apparatus in which the carrier for the wafer is height (vertically) adjustable.

This has the advantage that different process media can be delivered separate from each other in one and the same apparatus. This further has the advantage that the removal of the respective process media takes place by means of radial centrifugation into separate catchment devices and, thus, intermixings of individual process media are reliably prevented.

Such an apparatus is presented schematically in the annexed figure.

Therein, reference character 10 identifies a rotatable carrier on which a semiconductor 12, which here has the shape of a circular disk, is placed. The semiconductor 12 lies on the carrier 10 such that the semiconductor surface 12o is arranged away from the carrier 10.

Above the semiconductor surface 12o, a nozzle 14 is arranged, exactly centered relative to the semiconductor 12.

Through the nozzle 14 or its bottom opening 16, the respective treatment medium, e.g., deionized water supersaturated with ozone, is applied exactly at the center of the wafer surface 12o.

Due to the rotation of the carrier, and, consequently, of the wafer, the process fluid 18 is distributed uniformly over the wafer surface 12o and leaves it from the edge 12r of the wafer, where it is directed into an annular channel 30 of an associated catchment device 32 (Arrow B).

Inside the catchment device 32 the process medium can be collected, disposed of, or re-circulated (not shown).

In the figure, the point at which the treatment fluid 18 arrives on the wafer surface 12o is identified by the reference character 20 or by the letter M (center of the wafer 12).

The figure further shows that the carrier 10 is arranged height adjustably (Arrow H) within the pickup device 32.

This height adjustability -- which is described in detail in EP 0 316 296 B1 -- makes it possible, after a first treatment stage, for example, to lower the carrier 10 (and to guide the device 14 in parallel), in order to be able to further treat the wafer surface 12o with a different treatment medium 18a or 18b, which is delivered via lines 24 and 26 of the device 14. The treatment medium 18a or 18b centrifuged off is accordingly then caught in separate annular channels 30a or 30b (below the annular channel 30 in the figure) and further processed.

And finally, it can also be seen in the figure that an ozone generator 22 is connected along a supply line 34 (for the ozonized water 18) via a bypass 36, through which deionized water can be enriched or supersaturated with ozone.

For the rest, the apparatus corresponds to that according to EP 0 316 296 B1.